Beiträge

zur

Chemie der Ceritmetalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

der philosophischen Fakultät

der Universität Freiburg i. Br.

von

A. Bauer, Apotheker,
aus Bonn.

Bonn,
Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.
1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0082

Vorliegende Arbeit wurde in der chemischen Fabrik von Dr. L. C. Marquart in Bonn, allwo ich als Analytiker beschäftigt, auf Veranlassung des Herrn Dr. A. Bettendorff unternommen.

An dieser Stelle sage der Firma Marquart für die Freundlichkeit, mit welcher selbige mir sämmtliches Material zur Verfügung stellte, sowie den Herren Dr. A. Bettendorff und Dr. E. Schulte für ihre gütige Unterstützung, welche sie mir bei der Ausführung angedeihen liessen, meinen aufrichtigen Dank.

Die im Cerit vorkommenden Elemente Cer, Lanthan und Didym sind schon vielfach Untersuchungen unterworfen worden und namentlich haben Mosander, Erk, Hermann, Bahr und Bunsen und in letzter Zeit Cleve, Marignac und Brauner sich mit diesem Gegenstande beschäftigt.

Reine Cerverbindungen sind in letzter Zeit vielfach dargestellt worden, und es bietet die genaue Trennung des Cers von Lanthan und Didym keine Schwierigkeiten mehr; auch Lanthansalze sind nach der Mosander'schen und Cleve'schen Methode rein erhalten worden; jedoch ist Didym in grösserer Menge gar nicht, und nur nach langwierigen und zeitraubenden Operationen in kleinen Quantitäten dargestellt worden.

Die Frage, ob das, was man bis jetzt als Didym erhalten hat, auch wirklich den Anforderungen eines Elementes entspricht, ist bis heute noch zweifelhaft, da die Angaben der Forscher, welche sich zuletzt damit beschäftigt haben, namentlich für das Atomgewicht des Didyms wesentlich verschieden sind. Die Behauptung von Brauner[1]), bei der Darstellung von reinem Didym ein sogenanntes α Didym, β Didym und γ Didym erhalten zu haben, wird von Cleve entschieden in Abrede gestellt, seitdem letzterer bei seiner Untersuchung ein neues Element das Samarium (Philippium von Delafontaine) nachgewiesen hat.

---

1) Monatshefte für Ch. 3. 498 und 501.

Eine eingehende Untersuchung des Didyms zur Beseitigung der vielfachen Widersprüche über dasselbe wird nur dann möglich sein, wenn eine bis jetzt noch fehlende zweckmässige Methode zur Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers gefunden worden ist.

Ich habe mir diese Aufgabe gestellt, nachdem mir von der chemischen Fabrik von Dr. L. C. Marquart hierselbst mit der grössten Zuvorkommenheit das dazu nöthige Material von Cerit zur Verfügung gestellt worden ist.

Die bei der Verarbeitung dieses Materials gemachten Erfahrungen und Beobachtungen, sowie eine noch unbekannte Methode zur leichten Darstellung von cer- und lanthanfreiem Didym, nach welcher in kurzer Zeit grosse Mengen dieses Salzes gewonnen werden können, erlaube ich mir einer Hohen philosophischen Fakultät zu Freiburg i. Br. ganz ergebenst zu unterbreiten.

Im Nachfolgenden möge der bessern Uebersicht halber das Verfahren der verschiedenen Forscher zur Gewinnung und Trennung der Ceritoxyde[1]) vorausgeschickt werden, die bei der Wiederholung der Versuche von mir gemachten Beobachtungen werden sich daran anschliessen.

I. Gewinnung der Ceritoxyde.

Durch die Untersuchungen von Mosander wurde im Jahre 1839 dargethan, dass das von Klaproth in Berlin und fast zur gleichen Zeit von Berzelius in Stockholm in dem Cerit entdeckte Ceroxyd, von Klaproth Ochroiterde genannt, keine einheitliche Substanz ist, sondern dass das-

---

1) Mit diesem Collectivnamen sind ausser dem Cer die Oxyde von Lanthan und Didym bis zu ihrer vollendeten Trennung einbegriffen.

selbe aus den Oxyden des Cers, Lanthans und Didyms besteht. Die erste Kenntniss über das Cer verdanken wir wohl Berzelius[1]).

Derselbe behandelt den Cerit mit Salzsäure und einer geringen Menge Salpetersäure. Die erhaltene Lösung verdampft er dann zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, fällt mit Schwefelwasserstoff und im Filtrate davon die Erden mit Oxalsäure im Ueberschuss, um etwa gefälltes Eisenoxyd zu lösen, oder er fällt das Eisenoxyd durch Kochen mit essigsaurem Natron.

Das durch den Schwefelwasserstoff zu Eisenoydul reducirte Eisen musste selbstverständlich vorher wieder oxydirt werden. Die erhaltenen Oxalate glühte er im hessischen Tiegel und erhielt so die Oxyde.

Marx erhitzte den Cerit mit Schwefelsäure in der Absicht, durch starkes Erhitzen das schwefelsaure Eisenoxydul in Eisenoxyd und Schwefelsäure zu zersetzen, wobei letztere sich verflüchtigt. Die durch Auflösen in Wasser von dem Eisenoxyd getrennten Sulfate behandelt er dann ebenfalls mit Schwefelwasserstoff und fällt aus dem Filtrate die Cerite mit Oxalsäure.

Nach der Methode von Berzelius, welche ich im Kleinen versucht habe, ist die Ausbeute eine unvollständige. Eine gänzliche Aufschliessung ist auch bei dem auf's feinste gepulverten Cerit nicht zu erreichen.

Der Weg, den Marx eingeschlagen hat, führt zu besseren Resultaten; es ist dabei Acht darauf zu haben, dass das Glühen nicht zu früh unterbrochen wird, da sonst nicht alles schwefelsaure Eisenoxydul zersetzt wird, und eisenhaltige Ceritoxyde resultiren.

Nicht weniger ergiebig ist die Methode von Wöhler[2]), nach welcher die Ceritsalze mit schwefelsaurem Kali als

1) Berzelius, Lehrb. der anorg. Chemie.

2) Annal. der Chem. und Ph. LI. 468.

Doppelsalze gefällt werden. Eine Methode, welche vielfach bei der Aufschliessung des Orthits Anwendung findet, und den Vortheil bietet, die freilich kleine Menge von Yttererde im Cerit zu entfernen.

Jedoch tritt hierbei der Uebelstand hervor, dass basische Eisensulfate mit gefällt werden.

Eine vierte Methode zur Darstellung der Ceritoxyde von Brauell[1]) verdient ebenfalls eine nähere Erörterung. Brauell versuchte durch Anwendung von kohlensaurem Natron-Kali den Cerit aufzuschliessen, um dadurch eine leichtere Gewinnung der Oxyde zu erreichen. Ich habe die Aufschliessung vollzogen, und brachte alle Kieselsäure an Natron resp. Kali gebunden in Lösung.

Diese Operation hat den Uebelstand, dass die Aufschliessung selbst in grössern Tiegeln wegen des starken Aufschäumens nur in kleinerer Menge herzustellen ist, und dass die dabei erhaltenen Oxyde stark mit Kalk und Thonerde verunreinigt sind.

Das mir zur Verfügung gestellte Mineral stammte aus Schweden, und ist ein an Ceritoxyden reicher Cerit.

Nach der von mir ausgeführten quantitativen Analyse enthält derselbe:

Kieselsäure	21,01 %
Eisenoxydul	3,76 %
Wismuthoxyd	Spur
Kupferoxyd	Spur
Calciumoxyd	1,14 %
Magnesia	0,36 „
Thonerde	1,01 „
Molybdänoxyd	0,96 „
Zinnoxydul	1,10 „
Ceritoxyde	64,22 „
Wasser	6,31 „
	99,87 %.

1) Inaugural-Dissert. Jena 1875.

Diese Bestimmung weicht zwar im Einzelnen von den bisher gelieferten Analysen ab, jedoch stimmt sie im Grossen und Ganzen mit den von Rammelsberg und Kjerulf[1]) erhaltenen Resultaten überein.

Zur Darstellung der Ceritoxyde wurden 2 Ko. fein gepulverten Cerits mit 2 Ko. roher Schwefelsäure in einem eisernen glasirten Kessel innig gemischt, und eine Nacht auf dem Sandbade erhitzt. Die anfangs breiige Masse war am andern Morgen fest. Alsdann wurde dieselbe auf einem Coaksfeuer mehrere Stunden unter beständigem Umrühren so lange geglüht, bis alles schwefelsaure Eisenoxydul zersetzt war. Die erkaltete Masse wurde alsdann fein gepulvert und in etwa 20 Liter Eiswasser gelöst, das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und, nachdem die fremden Metalle beseitigt waren, mit Oxalsäure gefällt und die Oxalate durch Glühen in Oxyde verwandelt.

Trotz sorgfältiger Arbeit, und trotzdem Schwefelsäure im Ueberschuss angewandt war, gelang es doch nicht, eine vollständige Aufschliessung zu erzielen. Ich erhielt kaum 50% des angewandten Cerits als Oxyd.

Es wurde demzufolge das bei der Aufschliessung in Wasser unlösliche Pulver nochmals derselben Operation unterworfen, und auf diese Weise gelang es, noch etwa 10% der angewandten Menge weiter als Oxyd zu erhalten, sodass ich etwa 1200 gr Ceritoxyde zur Verfügung hatte.

II. Trennung des Cers vom Lanthan und Didym.

Wie schon vorausgeschickt, bietet die Darstellung reiner Cersalze jetzt durchaus keine Schwierigkeiten mehr.

---

1) Annal. der Ch. und Ph. LXXXVII. 18.

Ein Versuch zur Trennung des Cers wurde bereits von Mosander[1]) gemacht:

Sein Verfahren gründet sich hauptsächlich auf die verschiedene Löslichkeit der Oxyde; er behandelt die frisch geglühten Oxyde mit ganz schwacher Salpetersäure, und lässt über 24 Stunden stehen. Lanthan und Didym sowie Spuren von Cer gehen hierbei in Lösung. Jedoch enthält auch das ungelöst gebliebene Cer noch Spuren von Lanthan und Didym. Es wurde von mir versucht, ob durch Behandlung der Oxyde mit schwacher Salpetersäure bei sehr niedriger Temperatur, also durch Einstellen in eine Kältemischung, die Lösung des Cers verhindert würde. Es ergab dieses jedoch ein negatives Resultat.

Die spätere Angabe von Mosander[2]), die Trennung der gefällten Hydrate durch Chlorgas zu bewirken, ist bis heute vielfach angewendet worden, und ich werde weiter unten darauf noch näher eingehen.

Das Verfahren von Popp[3]), die salzsaure Lösung der Ceritoxyde mit essigsaurem Natron zu versetzen und mit Chlor zu behandeln, wobei sich in der Kälte Nichts abscheidet, beim Erhitzen jedoch ein hellgelber Niederschlag entsteht, den Popp für Cerhyperoxyd hielt, wurde später von Erk[4]) verworfen, weil die frei werdende Essigsäure das Ceroxyduloxyd leicht reducirt, und dadurch immer Cer in Lösung bringt.

Auch die Methode von Bunsen[5]), die oxalsauren Salze

---

1) Journal für prakt. Chemie XXVII. 51. — XLIV. 125. — Annal. der Chem. und Pharm. XLVIII. 270.

2) Journ. f. prakt. Chem. XXX. 267.

3) Journ. f. prakt. Chem. XXX. 186.

4) Jen. Zeitschr. für Med. und Naturw. VI. 299.

5) Jahresber. 1858. 129. — Annal. der Chemie und Ph. CV. 40.

mit Magnesia alba und Wasser zu einem Brei anzurühren und dann zu glühen, erhielt die Zustimmung Erks l. c., welcher sich genauer mit dieser Operation beschäftigte, nicht:

Einestheils die Thatsache, dass sich die Magnesia später schwer entfernen lässt, anderntheils der Umstand, dass die gewünschte Oxydation des Cers bei gehöriger Glühhitze auch ohne Magnesia erreicht wird, bewogen ihn von der weitern Anwendung der Bunsen'schen Methode abzustehen.

Das von Erk modificirte Verfahren zur Trennung des Cers von Lanthan und Didym hat viel für sich, und ist jedenfalls sehr zu empfehlen. Ich werde bei der spätern Schilderung der ausgeführten Trennung zeigen, wie man durch Vereinigung der verbesserten Mosander'schen und Erk'schen Methode leicht und sicher zu dem gewünschten Ziele kommt.

In neuster Zeit hat Debray [1]) eine Darstellungsmethode für Ceroxyd angegeben, die sehr günstige Resultate liefert. Er schlägt vor, die Oxalate in Nitrate zu verwandeln, die Nitrate mit der acht bis zehnfachen Menge Salpeter bei einer Temperatur, die 400° C. nicht übersteigt, zu schmelzen, wodurch alles Cer abgeschieden wird, dagegen von den Lanthan- und Didymnitraten nur Spuren zersetzt werden.

Diese Methode wurde von mir versucht.

Hundert Gramm fein gepulvertes Ceritnitrat wurde mit 800 gr Salpeter in einer Porzellanschaale auf schwachem Holzkohlenfeuer geschmolzen, und dabei möglichst die vorgeschriebene Temperatur innegehalten. Die geschmolzene Masse habe ich alsdann auf eine eiserne Platte gegossen, weil sonst die Schaale beim Erstarren der Schmelze vollständig zertrümmert wird, und dann mit kaltem Wasser behandelt.

---

1) Berlin. Berichte 1883. S. 1096.

Fast sämmtliches Lanthan und Didym war unzersetzt geblieben und ging als Nitrat in Lösung.

Im Rückstande erhielt ich ein Ceroxyduloxyd, welches sich leicht in verdünnter Salpetersäure löst, jedoch noch deutlich die Absorptionslinien des Didyms und im Funkenspektrum Lanthanlinien zeigt.

Darauf wurde das Ceroxyduloxyd wieder in Nitrat verwandelt, und abermals mit der achtfachen Menge Salpeter geschmolzen, und die Schmelze sodann mit kaltem Wasser behandelt. Das nun abgeschiedene Cer ist frei von Lanthan und Didym. Bei der Untersuchung der in Lösung gegangenen Nitrate von Lanthan und Didym fand sich jedoch auch noch Cer vor. Es wurde deshalb die salpetersaure Lösung zur Trockne verdampft und, um die letzten Spuren Cernitrat zu zersetzen, der Rückstand nochmals mit der gleichen Menge Salpeter geschmolzen.

Der in Wasser unlösliche Rückstand war unbedeutend, aber die Lösung erwies sich nun frei von Cer.

Die Angabe Debrays ist demnach richtig, dass man nach sorgfältiger Operation und zweimaligem Schmelzen mit Salpeter reines Cer erhalten kann, und wenn man darauf hinausgeht, das Cer von Lanthan und Didym exact zu trennen, so muss ich der Debray'schen Methode entschieden vor allen andern bis jetzt bekannten den Vorzug geben.

Da ich jedoch weniger darauf ausging, Cer im reinen Zustande darzustellen, sondern wie schon bemerkt hauptsächlich bestrebt bin, reines Didym zu erhalten, also es vor allen Dingen meine Aufgabe sein wird, zunächst das Lanthan und Didym scharf und genau vom Cer getrennt zu erhalten, konnte ich mich nicht entschliessen, im Grossen nach Debray zu operiren, zumal es schwierig erscheint, bei der grossen Menge von Salpeter die richtige Temperatur genau einzuhalten.

Ich verfuhr also, um das für meine Arbeit nöthige

Material zu erhalten, nach den bereits erwähnten Methoden von Erk und Mosander.

Ein Kilo Ceritoxalat wurde im hessischen Tiegel auf einem starken Coaksfeuer mehrere Stunden unter öfterm Umrühren geglüht. Die gebildeten Oxyde, die in Gestalt eines braunen Pulvers erhalten werden, habe ich alsdann mit concentrirter Salpetersäure (sp. Gew. 1,40) im Ueberschuss erhitzt, und zwar auf dem Sandbade so lange behandelt, bis fast alle überschüssige Salpetersäure verdampft und eine röthliche Masse in der Schaale zurückgeblieben war. Durch Behandeln mit kaltem Wasser blieb nun der grösste Theil des Cers mit kleinen Mengen von Lanthan und Didym ungelöst zurück.

Das Filtrat, enthaltend Lanthan, Didym und etwas Cer, behandelte ich jetzt nach Mosander's verbesserter Methode, indem ich mit Kalilauge fällte und in die frisch gefällten Hydrate Chlor einleitete. Mosander bemerkt hierbei, dass die freiwerdende Salzsäure von Zeit zu Zeit abzustumpfen sei. Ich modificirte das Verfahren dahin, dass ich die Nitrate direkt mit einem Ueberschuss von Alkali fällte, wobei ich bemerkte, dass die Operation schneller von Statten geht, und Cer absolut unlöslich bleibt.

Durch das Einleiten von Chlor wird Lanthan- und Didymhydrat in Form von Hypochlorid gelöst. Nach vierstündiger Einwirkung filtrirte ich, fällte das Filtrat, welches absolut eisenfrei ist, (da etwa unzersetztes bei der Aufschliessung mit in Lösung gegangenes Eisen durch Chlor nicht gelöst wird), aus saurer Lösung, um etwa mitgerissenen Kalk vollständig zu entfernen, mit Oxalsäure, verwandelte die Oxalate in Oxyde, und untersuchte deren Reinheit auf folgende Weise:

Ein Theil der Oxyde nach Mosander behandelt, wurde vollständig zur klaren Flüssigkeit von Chlorgas aufgelöst. Kalk konnte vor dem Spectralapparat nicht mehr nachgewiesen werden.

So war ich im Besitz von etwa 250gr cerfreier und kalkfreier Oxyde.

Die Frage, ob nach der Debray'schen, oder ob nach der Mosander'schen Operation eine bessere Trennung zu bewirken sei, ist wohl schwierig zu beantworten. Das durch Einwirken des Chlors abgeschiedene Cer ist durchaus nicht frei von Lanthan und Didym, und erst nach erfolgter Wiederholung der Operation habe ich annähernd reines Cer erhalten. Dagegen geht die Trennung des Lanthan und Didym vom Cer, wenn auch nicht quantitativ, so doch bereits bei der ersten Chlorirung glatt von Statten, so dass man absolut Cer-freies Material erzielt.

Ich kann also mit Recht Folgendes constatiren:

Bei der Darstellung reiner Cerverbindungen ist die Debray'sche Methode von allen bis jetzt bekannten die beste. Das bei der zweiten Schmelzung mit Salpeter in Wasser unlösliche Ceroxyduloxyd ist rein; wenn es sich aber darum handelt, Material zur Darstellung von Lanthan- oder Didymsalzen zu erhalten, so ist die verbesserte Mosander'sche Methode entschieden vorzuziehen; denn die bei der ersten Chlorirung erhaltenen Hypochloride von Lanthan und Didym sind Cer-frei.

Ich habe bei meiner Arbeit beide Methoden mit einander vereinigt: Das nach Mosander durch Chlor abgeschiedene Cerhyperoxyd habe ich in Nitrat verwandelt und alsdann aus diesem Product durch Schmelzen mit Salpeter nach Debray reines Ceroxyduloxyd erhalten.

III. Trennung des Lanthan vom Didym.

Die Trennung dieser beiden Elemente ist bis jetzt immer noch mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Sämmtliche gemachten Versuche, Lanthan und Didym rasch und glatt von einander zu trennen, sind bis jetzt als gescheitert zu bezeichnen.

Die bis jetzt bekannten Operationen sind sämmtlich langwierige und zeitraubende.

Die erste Darstellung von annährend reinem Lanthansalz stammt ebenfalls von Mosander[1]). Er stellt aus den Oxyden die schwefelsauren Salze dar, führt diese in wasserfreie Sulfate über, und löst bei niedriger Temperatur in der sechsfachen Menge Wasser.

Beim Erhitzen auf etwa 50° C. scheidet sich vorzugsweise Lanthan ab, während Didym in Lösung bleibt. Er wiederholt dann diese Operation so oft, bis er reines Lanthan erhält.

Die Trennung nach Hermann[2]) weicht etwas von der Mosander'schen Methode ab. Nachdem Letzterer nach Mosonders Angabe Lanthan- und Didymsulfat annährend rein erhalten hat, löst er das mit Didym verunreinigte schwefelsaure Lanthan in Wasser auf, und ebenso das mit Lanthan verunreinigte schwefelsaure Didym, jedes für sich; fällt dann einen Theil des Lanthansulfates mit Ammoniak, wäscht gut aus und vermischt den Niederschlag mit der Lösung des schwefelsauren Lanthan.

Das Didym fällt hierbei als basisches Salz aus, wogegen Lanthan in Lösung bleibt. Umgekehrt fällt er einen Theil des schwefelsauren Didym mit Ammoniak, wäscht gut aus und versetzt damit die Lösung des Didymsulfates.

---

1) Journal für pr. Chem. 1868. 191.

2) Journal für pr. Chem. LXXXII. 385.

Das Lanthan geht in Lösung, wogegen das Didym gefällt wird.

Ich habe nach dieser sehr umständlichen Methode nur sehr geringe Mengen von Lanthan erhalten, welches jedoch in concentrirter Lösung noch deutlich die Absorptionslinien des Didyms zeigte.

Holzmann[1]) empfiehlt die Oxalate in heisser Salpetersäure zu lösen und die von den ausgeschiedenen Krystallen gesonderte Mutterlauge mit Ammoniak zu fällen. Er wiederholt die Operation so lange, bis er Didym-freies Lanthan erhalten hat.

Das Verfahren von Zschiesche[2]) beruht darauf, dass das Didym durch Oxalsäure früher gefällt wird, als Lanthan. Er fällt daher die Lösung der Salze unter allmäligem Zusatz von Oxalsäure so lange, bis die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit keine Didymlinien mehr zeigt, und wiederholt die Operation so lange, bis er reines Lanthan erhält. Die Wiederholung beider Versuche, sowohl des Holzmann'schen als auch des Zschiesche'schen ergab mir nach sehr zeitraubenden und mühevollen Operationen so wenig Ausbeute, dass ich Abstand nahm, Lanthan in grösserer Menge nach einer dieser Methoden zu bereiten.

Erk[3]) versuchte endlich durch Einwirken von Kohlensäure auf die Carbonate das Lanthan vom Didym zu trennen.

Er wandte hierbei die direct durch Glühen der Oxalate erhaltenen Carbonate[4]) an und erzielte in der durch Kohlensäure erhaltenen Lösung beim Kochen nur eine Trübung von ausgeschiedenem Lanthan.

1) Zeitschr. für Chem. und Ph. 1862. 668.

2) a. a. O.

3) Jahresber. 1870. 320.

4) Erk erhielt die Carbonate durch Glühen der Oxalate mit einer Bunsen'schen Flamme.

Seine Hoffnung, dass sich ein lösliches Bicarbonat bildete, war also nicht erfüllt.

Von der Ansicht ausgehend, dass die frisch gefällten Carbonate sich leichter mit der Kohlensäure verbinden würden, als die durch Glühen erhaltenen, fällte ich die Lösung der Sulfate mit kohlensaurem Ammonik und leitete Kohlensäure unter Druck in die mit Wasser angerührten Carbonate ein.

Erk gegenüber erhielt ich beim Kochen der erhaltenen Lösung einen nicht unbeträchtlichen Niederschlag von Lanthanbicarbonat. Leider jedoch muss ich constatiren, dass derselbe doch Spuren von Didym enthielt.

Nachdem ich hiermit eine allgemeine Kritik der bis jetzt üblichen Gewinnungsmethoden des Lanthans vorausgeschickt habe, will ich darthun, wie ich versucht habe, dasselbe nach Mosander rein darzustellen.

Lanthan- und Didymoxyde habe ich in Salpetersäure gelöst, und diese Lösung bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Alsdann wurde unter allmäligem Eintragen die berechnete Menge concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. Die erhaltenen Sulfate wurden auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis sie vollständig trocken und zum Pulverisiren geeignet sind. Alsdann habe ich dieselben in einer Porzellanschaale auf directem Kohlenfeuer, und zwar mehrere Stunden, geglüht, bis die Salze vollständig frei von überschüssiger Säure und wasserfrei sind. Nach Mosander habe ich die erhaltenen Sulfate in der sechsfachen Menge Eiswasser unter langsamem Eintragen und unter stetem Umrühren gelöst, dabei aber Sorge getragen, dass die Temperatur des Wassers 5° C. nicht überstieg.

Die Lösung zeigte röthliche Färbung. Nach stattgehabter Filtration wurde auf dem Wasserbade erwärmt und bei etwa 50° C. war die Menge des ausgeschiedenen Lanthans so gross, dass die Masse gestand.

Um das so erhaltene rohe Lanthansulfat zu reinigen,

sodass es in concentrirter Lösung keine Didymlinien mehr zeigt, bedarf es einer acht- bis zehnmaligen Wiederholung des Mosander'schen Verfahrens.

Bevor ich mich jedoch anschickte, das erhaltene Lanthansulfat weiter zu verarbeiten, trachtete ich darnach, festzustellen, wie hoch der Gehalt an reinem Lanthan sei.

Bekanntlich löst sich Lanthanoxyd in Ammoniumnitrat 29 mal leichter als Didymoxyd[1]), und ich constatirte, dass bei der Behandlung mit jenem Lösungsmittel etwa 8% des Gemisches ungelöst zurückblieben: ein Rückstand, der also der grössten Menge nach Didymoxyd ist.

Eine weitere Probe in Oxyd verwandelt, gab folgende Atomgewichtsbestimmung:

Angewandtes Oxyd.	Erhaltenes Sulfat.	Gefundenes Atomgewicht für R II.
0,498	0,826	93,2

Dieses würde einem Gehalte von 93,4% reinem Lanthansulfat entsprechen, wenn man für reines Lanthan das Atomgewicht 92,6 als R II, oder 138,88[2]) als R III annimmt.

Wie bereits dargethan, zeigt das nach zehnmaliger Behandlung nach Mosander erhaltene Lanthansulfat kein Absorptionsspektrum des Didyms mehr. Um das wahre Atomgewicht des Lanthans zu bestimmen, wurde das Sulfat mehreremals umkrystallisirt und dann eine Probe in Oxyd verwandelt, darauf dasselbe mit kaltem Ammoniumnitrat erschöpft und dieses Verfahren mit dem gelösten Antheil wiederholt. So ganz sicher, ein reines absolut Didym-freies Product zu haben, habe ich von einer Reihe der durch Fällen mit Ammoniak erhaltenen Fraktionen die Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt mit den folgenden Resultaten:

---

1) Brauner, Monatshefte III, 494.

2) Brauner, Monatshefte III, 28.

Angewandtes Oxyd	Erhaltenes Sulfat.	Gefundenes Atomgewicht für R II.
0,6431	1,1171	92,54
0,7825	1,3613	92,51
1,0112	1,7571	92,46
0,7325	1,2725	92,63
		Mittel 92,53

oder berechnet als R III 138,79.

Dieses Atomgewicht stimmt mit den von Cleve[1]) und Marignac[2]) ausgeführten und später von Brauner[3]) controllirten Bestimmungen ziemlich überein. Zschiesche[4]) und Erk[5]) fanden in den Jahren 1869 und 1870 das Atomgewicht 90,14 resp. 90,26 als La II oder 135,21 resp. 135,39 als La III.

Vergleicht man die von mir erhaltenen Atomgewichtszahlen mit den bis jetzt gefundenen, so ergibt sich:

Zschiesche	135,21
Erk	135,39
Cleve	139,15
Marignac	138,81
Brauner	138,88
Bauer	138,79.

Das durch diese mühsamen Operationen erhaltene, reine Lanthan auf andere Weise rascher und besser darzustellen ist mir nicht gelungen. Jedoch glaube ich mit Bestimmtheit versichern zu können, dass ich die Mosander'sche Methode auf folgende Art vereinfacht habe.

Schon früher hatte ich bei den Versuchen mit gemischten Lanthan- und Didymsulfaten gefunden, dass das

1) Bihang till K. Svensk. Vet. Ak. Handb. Bd. 2, Nr. 7, S. 31.
2) Arch. Sc. ph. nat. XLVI. 215.
3) Monatshefte, Wien 1882. III, 28.
4) Journ. für pract. Chem. CVII, 65.
5) Zeitschrift für Chem. (2) VII, 100.

Didymsalz in verdünntem Alkohol leichter löslich ist als das Lanthansulfat.

Setzt man also zu der nach Mosander erhaltenen Lösung von Sulfaten in 6 Theilen Eiswasser unter beständigem Umrühren allmälig so viel Alkohol zu, bis eben eine Trübung entsteht, und lässt dann 24 Stunden stehen, so krystallisirt alles Lanthan[1]) in ganz feinen filzigen Nadeln aus. Das so erhaltene Salz ist vollständig weiss, in äusserer Form dem Chinin. muriat. sehr ähnlich und fast frei von Didym. Durch drei bis viermaliges Umarbeiten erhält man so reines Lanthansulfat.

IV. Darstellung des Didyms.

Wenn man die neuern Arbeiten von Cleve und Brauner genauer studirt, so findet man, dass die Chemie des Didyms beinahe ebenso complicirt wird, als die Chemie des „Erbiums von Bahr und Bunsen“, und dass die Zahl der im Cerit enthaltenen Erden wohl keineswegs schon erschöpft ist.

Jedoch will ich nicht darauf hinausgehen, Erden aus dem Cerit in eine Anzahl von Fractionen zu zerlegen, um etwa nach einem möglicherweise vorhandenen neuen Element systematisch zu suchen, sondern ich habe nach langen und umständlichen Arbeiten nach einer Methode gesucht, die es ermöglichen würde, das Didym schneller und in grösserer Menge darstellen zu können.

1) Ich habe bei der Verarbeitung Material genommen, welches nach einmaliger Behandlung nach Mosander abgeschieden war, aber noch über 5% Didym enthielt.

Es fehlt bis jetzt ganz entschieden an einer passenden Darstellungsweise; denn selbst die ausgezeichneten Methoden von Bunsen[1]), welcher wohl zuerst lanthanfreies Didym, allerdings nur in der Menge von einigen Decigrammen, erhalten hat, und von Cleve[2]) ergaben geringe Quantitäten von Didym.

Alle bis jetzt angewandten Trennungsversuche beruhen auf der schwächern Basicität des Didyms im Vergleich zum Lanthan, wesshalb bei fractionirten Fällungen mit Ammoniak oder Oxalsäure vorzugsweise Didym gefällt wird.

Brauner[3]), der mit vorzüglichem Material gearbeitet hat, denn er gibt an, dass der von ihm verarbeitete Cerit in Oxyden 26% Didymoxyd enthielte, berichtet, dass er aus vierhundert Gramm Ceritoxyde nach einer Arbeit von mehreren Monaten gegen 2 gr reines Didymoxyd erhalten habe. Er löst das nach Mosander erhaltene unreine wasserfreie Didymsulfat in viel Wasser, erhitzt die Lösung zum Sieden, fällt durch Zutröpfeln einer Lösung von Oxalsäure (aus einer Glashahnbürette) beinahe alles Didym. Vor der Filtration wurde der Niederschlag mit der Lösung noch längere Zeit digerirt. Dies Verfahren wurde dann sowohl mit den erhaltenen Niederschlägen, als auch mit den abfallenden Lösungen sehr oft wiederholt, wobei immer eine kleinere Menge Oxalsäure zur Verwendung kam.

Nach jenem Verfahren ist das meiste bisher erhaltene Didym dargestellt worden.

Bei der Bearbeitung nach dieser Methode findet man sofort, mit welch' grossen Schwierigkeiten die Reindarstellung des Didyms verbunden ist. Die jedesmalige Umwandelung der gefällten Oxalate in Oxyde, die dann fol-

1) Pogg. Annal. CLV, 375.
2) Bihang etc. II, 34.
3) Monatshefte III, 4 und 13.

gende weitere Darstellung der wasserfreien Sulfate und die aus diesem Product bei der Fällung jedesmal sich ergebenden Verluste machten mir bald klar, dass diese Methode zur Operation im Grossen nicht durchzuführen ist.

Während Brauner durch Behandeln mit Oxalsäure zum gewünschten Resultat zu kommen sucht, fällt Cleve[1]) unvollständig mit Ammoniak, und sucht so durch öftere Wiederholung der fractionirten Fällung reines Didym zu erhalten.

Frerichs[2]) wendet zur Trennung des Lanthans und Didyms zwei Methoden an.

Die erste, welche hauptsächlich zur Darstellung reiner Lanthansalze führt, habe ich weiter nicht verfolgt, will sie aber hier kurz erwähnen.

Lanthan- und Didymoxyd verwandeln sich im Chlorgase geglüht in Oxychloride. $La_3O_2Cl_2$ und $Di_3O_2Cl_2$[3]). Das Lanthanoxychlorid wird von kochendem Wasser nicht verändert, das Didymoxychlorid geht dagegen in Didymchlorid $DiCl_2$ und Didymhydrat $Di(OH)_2$ über.

Didymchlorid und Lanthanoxychlorid zersetzen sich aber nach der Gleichung:

$$La_3O_2Cl_2 + 2DiCl_2 + 2H_2O = 3LaCl_2 + Di(OH)_2.$$

Ist also in dem ursprünglichen Gemisch so viel Lanthan enthalten, dass auf sechs Aequivalente Didym wenigstens 3 Aequivalente Lanthan in Reaction treten, so enthält die Lösung nach mehrtägigem Stehen nur Lanthanchlorid, während der Niederschlag aus Didymhydroxyd und Lanthanoxychlorid besteht.

Die zweite Methode, welche zur Darstellung reiner Didymsalze führen kann und welche ich genauer unter-

---

1) Bull. soc. chim. 21. 196.

2) Jahresb. 1874. 798.

3) Frerichs betrachtet La und Di als zweiwerthig.

sucht habe, wird in folgender Weise ausgeführt. Durch Bestimmung des Atomgewichtes ermittelt man aus dem Gemenge der Oxyde den Gehalt an Lanthan, löst alsdann die Oxyde in Salpetersäure, setzt so viel einer titrirten Schwefelsäure hinzu, dass alles Lanthan und nur geringe Mengen von Didym in Sulfate übergeführt werden können und lässt einige Tage stehen. Das Gemisch wird nun durch Verjagen der Salpetersäure zersetzt und nur das intact gebliebene schwefelsaure Lanthan mit den Spuren von gebildetem schwefelsaurem Didym kann in Wasser gelöst werden.

Um reines Didym erhalten zu können habe ich absichtlich einen kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure zugesetzt, das Gemenge in einer Porzellanschaale auf schwachem Holzkohlenfeuer gelinde geglüht und alsdann mit Wasser behandelt.

Am Boden der Schaale blieb eine bräunlich gelbe Masse ungelöst zurück. Das Filtrat zeigte deutlich die Absorptionslinien des Didyms. Das unlösliche zersetzte Didymnitrat zeigte aber auch deutlich einen Gehalt an Lanthan.

Brauell[1]) gibt eine Methode an, die er wegen der raschen Darstellung von reinen Didymsalzen als vortrefflich empfiehlt. Er geht von der Erck'schen[2]) Methode aus, die Carbonate mit dünner zur Lösung unzureichender schwefliger Säure zu behandeln, wobei vorzüglich Lanthan in Lösung geht. Er konnte so die Trennung jedoch nicht vollständig bewerkstelligen. Er kochte deshalb die frisch bereiteten schwefligsauren Salze mit Schwefel und bereitete so die unterschwefligsauren Salze. Er behauptet aus der Lauge schon am ersten Tage zahlreiche wohl ausgebildete amethystfarbene Krystalle erhalten zu haben, welche sich im Funkenspektrum als Didym erwiesen.

1) Inaugural-Dissert. Jena 1875, S. 20.
2) Jahresber. 1870. 320.

Bei sorgfältiger Befolgung seiner Operation konnte ich die erwähnten Krystalle nicht erhalten. Nach etwa acht Tagen erhielt ich eine harte krystallinische Masse, die sich als ein Gemisch von Lanthan und Didym erwies.

Bei all' meinen Arbeiten habe ich bemerkt, dass Didymsalze in Wasser stets leichter löslich sind als Lanthansalze und finde ich es deshalb unbegreiflich, dass Didym zuerst auskrystallisiren sollte, wo ich doch bis jetzt immer das Gegentheil constatirt habe.

Nachdem ich so mehrere bekannte Operationen ausgeführt habe, ohne zum gewünschten Resultat zu kommen, unterwarf ich das nach Mosander abgeschiedene lanthanhaltige Didymsulfat der freiwilligen Krystallisation und erhielt ein Gemenge von Krystallen, welche theilweise heller und theilweise dunkler roth gefärbt waren.

Aber da selbst die dunkler roth gefärbten Krystalle deutlich im Funkenspektrum Lanthanlinien zeigten, auch durch Umkrystallisiren nicht lanthanfrei erhalten werden konnten, nahm ich von der weitern Reinigung Abstand und versuchte es, die mit Platinchlorid gefällten Doppelsalze durch Alkohol und Aether zu trennen. Obgleich beträchtliche Mengen, hauptsächlich von Didymplatinchlorid in Lösung gingen, war eine Reindarstellung jedoch nicht zu erzielen.

Durch die vielen Versuche hatte ich manche Verluste erlitten und blieben mir von dem nach Mosander abgeschiedenen unreinen Didymsulfat etwa 60 gr übrig und ich will nun berichten, wie ich durchaus reines Didym dargestellt habe.

Um zu ermitteln, wie viel Didym in jenen 60 gr enthalten war, habe ich eine Atomgewichtsbestimmung gemacht wie folgt:

Angewandte Oxyde	Erhaltene Sulfate	Berechnetes Atomgewicht R II.
0,4440	0,7670	93,9.

Aus der gefundenen Zahl berechnet man annährend den Procentgehalt nach Bahr und Bunsen nach folgender Gleichung:

$$Di = \frac{\alpha}{a-\beta} A - \frac{1}{\alpha-\beta} B.$$

A = Gewicht der angewandten Oxyde,
B = Gewicht der erhaltenen säure- und wasserfreien Sulfate.

$$A = 0{,}4440$$
$$B = 0{,}7670$$
$$\alpha = \frac{Di + SO_3 + O}{DiO}$$
$$\beta = \frac{La + SO_3 + O}{LaO.}$$

Das Atomgewicht des Didym wurde angenommen als 95,0, das Atomgewicht des Lanthan wurde angenommen als 92,5, daraus ergibt sich:

$$\alpha = 1{,}7373$$
$$\beta = 1{,}7207$$
$$\frac{\alpha}{\alpha-\beta} = 104{,}6590$$
$$\frac{1}{\alpha-\beta} = 60{,}2409 \text{ also}$$

$Di = 104{,}659 \times 0{,}444 - 60{,}2409 \times 0{,}767$. $Di = 0{,}263$.

Also enthalten 0,444 gr Sulfate 0,263 Didymsulfat, was etwa 59% entspricht.

Meine Methode zur Trennung des Didyms vom Lanthan beruht indirekt auf der Erfahrung von Hermann [1]), dass das Didymsulfat, wie ich das ja schon bereits erwähnt habe, in kaltem Wasser leichter löslich ist als Lanthansulfat.

Ich habe in Folge dessen versucht, ob durch wasserentziehende Mittel aus einer Lösung der gemischten Salze

---

1) Journ. für pract. Chem. LXXXII, 385.

diese nach und nach getrennt abgeschieden werden können. Ich verfuhr also dabei in folgender Weise.

Das Gemenge der Sulfate wurde in der sechsfachen Menge Eiswasser gelöst, die Lösung in einen weiten Cylinder gegossen, so dass die Hälfte des Cylinders gefüllt war. Die andere Hälfte habe ich vorsichtig mit absolutem Alkohol übergossen, so dass sich zwei Schichten bildeten und liess dann ruhig stehen.

Nach zwei Tagen zeigten sich an der Berührungsschicht Krystalle von ausgeschiedenem Lanthan und nach etwa acht bis zehn Tagen waren Boden und Wände des Cylinders stark mit einer Lanthankruste besetzt und es zeigten sich ausserdem kleine durchsichtige Krystalle von rother Farbe, an denen ich Didym erkannte.

Die Mutterlauge konnte jetzt vorzugsweise nur Didym enthalten, worauf die intensiv rothe Farbe deutete. Sie wurde vorsichtig abgegossen, eingedampft zur Trockne und ergab etwa 20gr Sulfat, welches nach einer Atomgewichtsbestimmung nach der vorher erwähnten Formel über 91% reines Didymsulfat enthielt. Diese 20gr wurden abermals in der sechsfachen Menge Eiswasser gelöst und mit absolutem Alkohol übergossen. Ich liess nun so lange stehen, bis die rothe Färbung der Lösung verschwunden, also fast sämmtliche Sulfate auskrystallisirt waren.

Die nun erhaltenen wohlausgebildeten Krystalle von Didymsulfat sind leicht von dem meist an den Wänden haftenden Lanthan mechanisch zu trennen.

Ich erhielt so über 10gr Didymsulfat von einem Atomgewicht von 94,9, was einem Gehalte von 98,5% Didymsulfat entspricht.

Bei der dritten Reinigung krystallisirt die noch darin erhaltene geringe Menge von Lanthansulfat in Gestalt eines fein vertheilten pilzartigen Gewebes bereits nach kaum 24 Stunden an der Berührungsfläche des Alkohols aus, so dass sie leicht entfernt werden kann. Die Krystalle von

Didymsulfat zeigen frisch bereitet im durchfallenden Lichte rosenrothe Farbe, im reflectirten Lichte zeigen sie schwach blaue Fluorescenz. Nach einiger Zeit jedoch werden die Krystalle undurchsichtig.

Das nun dargestellte Chlorid zeigt aber im Funkenspektrum minimale Spuren von Lanthan. Nach zweimaliger erfolgten Umkrystallisation erwies sich das Didym als vollständig rein.

Mit diesem Material wurden folgende Versuche angestellt. Eine kleine Menge in Chlorid verwandelt ergab im Funkenspektrum keine der charakteristischen Lanthanlinien. Es konnten nur Didymlinien, wie sie Brauner [1]) verzeichnet, beobachtet werden.

Von Yttererdenlinien, wie sie Brauner[2]) angibt, konnte keine Spur wahrgenommen werden. Das Absorptionsspektrum war vollständig übereinstimmend mit dem von Brauner[3]). Die charakteristischen Samariumlinien von Lecoq de Boisbaudran und Delafontaine[4]), Wellenlänge 480 und 463,5 correspondirend mit den Scalentheilen des von mir benutzten Spektralapparates 85 und 92, waren nicht vorhanden. Das Material war, seiner Darstellungsweise nach, frei von Cer. Zur Sicherheit wurde ein Theil desselben mit Kali gefällt und mit Chlor behandelt, wobei sich Alles auflöste.

Zur weitern Prüfung der Reinheit meines Didympräparates wurde in vier Portionen fractionirt, mit Ammoniak gefällt und von den einzelnen Fractionen das Atomgewicht bestimmt wie folgt:

---

1) Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wien. math. naturw. Classe LXXXIV, Bd. II, Abth. 1881. — Spectraltafel Nr. VI.

2) Daselbst, Nr. VII.

3) Daselbst, Nr. VIII.

4) Berliner Berichte XVI, S. 2160.

Angewandte Oxyde	Gefundene Sulfate	Berechnetes Atomgewicht R II.
0,5547	0,9517	95,16
0,7732	1,3308	94,93
0,5411	0,9308	95,08
0,6213	1,0694	94,91

im Mittel: 95,02

oder berechnet als R III 142,53.

Hieraus ist ersichtlich, dass die einzelnen erhaltenen Fractionen sehr wenig von einander abweichen, und das aus den erhaltenen Zahlen berechnete Mittel 142,53 mit den Atomgewichtszahlen, welche Cleve, Marignac, Hermann, Zschiesche und Erk gefunden haben, sehr nahe übereinstimmt.

Vergleicht man also das von mir erhaltene Atomgewicht des Didyms mit den bis jetzt ermittelten, so ergibt sich:

Hermann	142,00
Zschiesche	142,40
Erck	142,48
Cleve	142,30
Marignac	143,00
Brauner	142 für Di β
Bauer	142,53.

Die Leichtigkeit, mit der nach dem mitgetheilten Verfahren grössere Mengen reiner Didymsalze erhalten werden können, empfiehlt dieselbe vor jeder andern um so mehr, als in kurzer Zeit ein Didymsalz von derselben Reinheit erhalten wird, wie es obengenannte Forscher zu ihren Atomgewichtsbestimmungen benutzt haben, sodass ich mich der Hoffnung hingebe, dass diese Darstellungsmethode vielleicht etwas dazu beitragen wird, die in letzter Zeit unternommenen schwierigen Operationen von Cleve und Brauner zu fördern.

Vita.

Geboren ward ich, Franz Aloys Bauer, am 9. Februar 1857 zu Bonn. Ich erhielt den Elementarunterricht in der dortigen St. Remigius-Pfarrschule. Im Jahre 1867 ward ich Zögling eines Pensionates zu Coblenz und besuchte 1872 die jetzt städtische Realschule zu Bonn, welche ich 1874 mit dem Zeugnisse der Reife verliess.

Ich widmete mich der pharmaceutischen Laufbahn, musste jedoch meine Lehrzeit wegen Krankheit ein Jahr lang unterbrechen. Als Reconvalescent studirte ich Winter 1875 in Bonn Chemie, nahm jedoch Sommer 1876 die pharmaceutischen Carriere wieder auf und bestand 1878 vor der Kgl. Regierung zu Erfurt das Apothekergehülfenexamen.

Nach erfolgter dreijähriger Conditionszeit als Pharmaceut in Berlin, Bern, Kissingen, Hamburg und Wiesbaden ward ich October 1881 in Bonn als Studios. Pharmaciae immatriculirt, erstand das pharmac. Staatsexamen und widmete mich dann speciell dem Studium der Chemie.

Im Sommer 1883 erhielt ich Stellung als Chemiker an der chemischen Fabrik von Dr. L. C. Marquart in Bonn, nahm aber noch an den Vorlesungen über organische Chemie Antheil.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren: Bernthsen, Clausius, A. Kekulé, Schmitz, Strasburger und Wallach, sowie die Herren Docenten Dr. Anschütz und Dr. Klinger.

Ihnen allen bin ich zu grösstem Dank verpflichtet.